

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 2 5 0 8 8 9

(43) 公開日 平成 1 1 年 (1 9 9 9) 9 月 1 7 日

(51) Int. Cl.

H01M 2/16

識別記号

庁内整理番号

F I

H01M 2/16

技術表示箇所

P

M

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平 1 0 - 5 2 1 5 6

(22) 出願日 平成 1 0 年 (1 9 9 8) 3 月 4 日

(71) 出願人 0 0 0 2 3 1 4 0 8

日本硝子繊維株式会社

三重県津市高茶屋小森町 4 9 0 2 番地

(72) 発明者 細野 寛明

三重県津市高茶屋小森町 4 9 0 2 番地 日

本硝子繊維株式会社内

(74) 代理人 弁理士 重野 剛

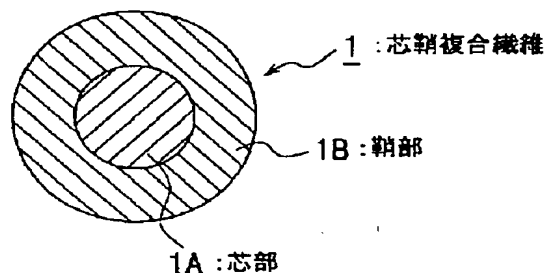
(54) 【発明の名称】 低抵抗電池セパレータ

(57) 【要約】

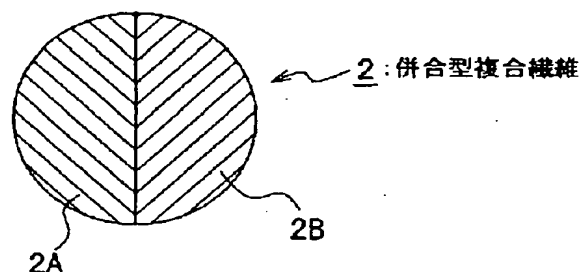
【課題】 電気抵抗が十分に低く、かつ低密度な低抵抗電池セパレータを提供する。

【解決手段】 平均繊維径 0.6 ~ 4 μ m のガラス繊維 5 ~ 15 重量%と、3 ~ 7 mm の長さにカットされた平均繊維径 10 ~ 20 μ m の芯鞘複合繊維 25 ~ 50 重量%と、比表面積 150 g/m² 以上の無機粉体 40 ~ 55 重量%とを含み、密度が 0.35 ~ 0.45 g/cm³ である低抵抗電池セパレータ。

(a)



(b)



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 平均繊維径 0.6 ~ 4 μm のガラス繊維 5 ~ 15 重量%と、3 ~ 7 mm の長さにカットされた平均繊維径 10 ~ 20 μm の複合繊維 25 ~ 50 重量%と、比表面積 150 g/m^2 以上の無機粉体 40 ~ 55 重量%とを含み、密度が 0.35 ~ 0.45 g/cm^3 である低抵抗電池セパレータ。

【請求項 2】 請求項 1 において、該複合繊維が芯鞘複合繊維であることを特徴とする低抵抗電池セパレータ。

【請求項 3】 請求項 2 において、該芯鞘複合繊維の鞘部の融点が 70 ~ 120 $^{\circ}\text{C}$ で芯部の融点が 180 $^{\circ}\text{C}$ 以上であることを特徴とする低抵抗電池セパレータ。

【請求項 4】 請求項 2 又は 3 において、該芯鞘複合繊維の鞘部はポリプロピレンよりなることを特徴とする低抵抗電池セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電気抵抗が十分に低く、低密度な低抵抗電池セパレータに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、自動車用が主な用途である液式鉛蓄電池に使用されるセパレータとしては、ガラス繊維、合成バルブ（一般的には繊維径等の面からポリエチレン製合成バルブが使用される。）、合成繊維、シリカ等の無機粉末及び有機バインダーの混合物を湿式抄紙法にて抄紙してシート化し、その乾燥シートに合成樹脂液を含浸させ、次いで乾燥することにより製造されたセパレータが公知である。

【0003】 このようなセパレータにおいて、電気抵抗が低いことが望まれる。即ち、自動車用蓄電池用セパレータの電気抵抗を低くすれば、蓄電池のエンジン始動性能を優れたものにすることができる。

【0004】 しかしながら、疎水性の強いポリエチレン製合成バルブを用いたものでは、電気抵抗が高いという欠点がある。また、合成バルブは繊維径及び繊維長分布が広いことから、微細な繊維が表面を覆い、イオンの移動を妨げ、セパレータの電気抵抗を高める。

【0005】 また、このように、繊維径、繊維長分布の広い合成バルブを使用すると、得られるセパレータの密度が高くなる不具合もある。

【0006】 従来、セパレータの電気抵抗を下げる手段としては、合成バルブを使用せずにアクリル樹脂バインダーのみで強度を保持させる方法（特開平 5 - 54874 号公報）や、太いガラス繊維を使用する方法（特開平 7 - 161344 号公報）が提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、アクリル樹脂バインダーを用いたものでは、アクリル樹脂が繊維表面を覆うため、電気抵抗を十分に下げることができない。

【0008】 また、太いガラス繊維を使用しても、合成バルブの併用は避けられず、やはり電気抵抗を低減させることは困難である。

【0009】 本発明は上記従来の問題点を解決し、電気抵抗が十分に低く、かつ低密度な低抵抗電池セパレータを提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明の低抵抗電池セパレータは、平均繊維径 0.6 ~ 4 μm のガラス繊維 5 ~ 15 重量%と、3 ~ 7 mm の長さにカットされた平均繊維径 10 ~ 20 μm の複合繊維 25 ~ 50 重量%と、比表面積 150 g/m^2 以上の無機粉体 40 ~ 55 重量%とを含み、密度が 0.35 ~ 0.45 g/cm^3 であることを特徴とする。

【0011】 本発明によれば、複合繊維、好ましくは芯鞘の二重構造を有する芯鞘複合繊維を用いることで、形状保持性、加工強度を確保することができる。また、所定の繊維径の複合繊維を所定の長さにカットして用いるため、表面被覆により電気抵抗が高められることを防止して、低抵抗化を図ることができる。また、低密度化も図れる。

【0012】 芯鞘複合繊維としては、セパレータとしての加工性（熱融着性）や機械的強度等を考慮した場合、鞘部の融点が 70 ~ 120 $^{\circ}\text{C}$ で芯部の融点が 180 $^{\circ}\text{C}$ 以上であることが好ましい。

【0013】 また、耐薬品性、耐酸性に優れることから、芯鞘複合繊維の鞘部はポリプロピレンよりなることが好ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0015】 本発明の低抵抗電池セパレータは、平均繊維径 0.6 ~ 4 μm のガラス繊維 5 ~ 15 重量%と、3 ~ 7 mm の長さにカットされた平均繊維径 10 ~ 20 μm の複合繊維 25 ~ 50 重量%と、比表面積 150 g/m^2 以上の無機粉体 40 ~ 55 重量%とを含むものである。

【0016】 ガラス繊維の繊維径は、細径であることが、セパレータの保液性、抄造性の改善に極めて有効である。また、細径のガラス繊維は、セパレータの密度を低くし、孔径を小さくすることにより、セパレータの電気抵抗を小さくし、蓄電池の低温始動特性の向上にも有効である。従って、本発明において、ガラス繊維の繊維径は 4 μm 以下とする。しかし、過度に繊維径の細いガラス繊維は高価であり、ガラス繊維コストの高騰を招くことから、平均繊維径 0.6 μm 以上のものを用いる。好ましいガラス繊維の平均繊維径は 0.6 ~ 2 μm である。

【0017】 このガラス繊維の配合割合が 5 重量%未満であると寸法安定性が悪くなり、15 重量%を超えると

必然的に芯鞘複合繊維や無機粉体の配合割合を減少させることになり強度や耐酸性等が低下する。従って、ガラス繊維の配合割合は 5 ～ 1 5 重量%とする。

【 0 0 1 8 】 また、複合繊維の平均繊維径が 1 0 μ m 未満のものでは高価であることから好ましくなく、また、2 0 μ m を超えると強度、耐酸化性が低下する。複合繊維のカット長さが 3 mm 未満では強度が低下し、7 mm を超えると良好な分散性が得られなくなる。

【 0 0 1 9 】 従って、本発明では、3 ～ 7 mm の長さにカットされた平均繊維径 1 0 ～ 2 0 μ m の複合繊維を用いる。

【 0 0 2 0 】 本発明において、複合繊維としては、図 1 (a) に示す如く、芯部 1 A とその外周を囲む鞘部 1 B とを備える芯鞘複合繊維 1、或いは、図 1 (b) に示す如く、長手方向に異材質の部分 2 A、2 B が形成された併合型複合繊維 2 を用いることができる。

【 0 0 2 1 】 芯鞘複合繊維 1 は、比較的低融点の鞘部 1 B で熱融着性を確保し、また、比較的高融点の芯部 1 A で耐熱強度等を確保するものであり、その鞘部 1 B の融点は 7 0 ～ 1 2 0 $^{\circ}$ C、芯部の融点は 1 8 0 $^{\circ}$ C 以上であることが好ましい。

【 0 0 2 2 】 また、芯鞘複合繊維 1 の少なくとも鞘部 1 B は、疎水性の大きいポリエチレン以外の材質よりなるものが好ましく、耐薬品性や耐酸性に優れる点から、特に、鞘部はポリプロピレンよりなることが好ましい。

【 0 0 2 3 】 このような芯鞘複合繊維としては、市販品を用いることができ、例えば次の No. 1、2 のものが例示される。

【 0 0 2 4 】

【表 1】

No.		1	2
商 品 名		ソフィット N-720	メルティ 4080
メーカ		クラレ	ユニチカ
芯部	材 質	ポリエステル	ポリエステル
	融点 ($^{\circ}$ C)	200 ～ 260	200 ～ 260
鞘部	材 質	変性ポリエステル	変性ポリエステル
	融点 ($^{\circ}$ C)	110 ～ 130	110 ～ 130
繊維径 (μ m)		13 ～ 15	18 ～ 22
繊維長 (mm)		5	5 ～ 10
芯/鞘比		40/60 又は 50/50	70/30

【 0 0 2 5 】 併合型複合繊維 2 も、比較的低融点の一半側 2 A で熱融着性を確保し、また、比較的高融点の他半側 2 B で耐熱強度等を確保するものであり、その一半側 2 B の融点は 7 0 ～ 1 2 0 $^{\circ}$ C、他半側の融点は 1 8 0 $^{\circ}$ C 以上であることが好ましい。

【 0 0 2 6 】 また、併合型複合繊維 2 の少なくとも低融点の一半側 2 B は、疎水性の大きいポリエチレン以外の材質よりなるものが好ましく、耐薬品性や耐酸性に優れる点から、特に、この低融点の一半側 2 B はポリプロピレンよりなることが好ましい。

【 0 0 2 7 】 このような併合型複合繊維 2 としては、市販品を用いることができ、例えば変性ポリエステルとポリエステルとを複合させ、5 mm にカットされたクラレ製「ソフィット N-790」(2.5 デニール)を用いることができる。

【 0 0 2 8 】 このような複合繊維の配合割合が 2 5 重量%未満であると強度が不足し、5 0 重量%を超えると耐熱性、親水性が不足する。従って、複合繊維の配合割合は 2 5 ～ 5 0 重量%、好ましくは 3 0 ～ 4 5 重量%とする。

【 0 0 2 9 】 無機粉体の比表面積が 1 5 0 m^2/g 未満であると耐酸性が不十分となる。このような無機粉体としては、シリカ粉末、珪藻土などを用いることができ、特にシリカ粉末が好適に使用される。

【 0 0 3 0 】 この無機粉体の配合割合が 4 0 重量%未満であると耐酸化性が不足し、5 5 重量%を超えると抄紙時のシート強度が不十分となり製造が困難となる。従って、シリカ粉末の配合割合は 4 0 ～ 5 5 重量%、好ましくは 4 5 ～ 5 5 重量%とする。

【 0 0 3 1 】 なお、本発明においては、このような無機粉体を抄紙時に抄紙シートに安定に定着させるために、高分子凝集剤を微量配合することが必要であり、高分子凝集剤としてはポリアクリルアミド系ポリマーを無機粉末に対して 0.01 ～ 0.5 重量%の割合で添加するのが好ましい。

【 0 0 3 2 】 本発明の低抵抗電池セバレータは、上記ガラス繊維、複合繊維及び無機粉体を所定の割合で混合し、更に高分子凝集剤を添加して常法に従って湿式抄紙し、得られた抄紙シートをプレスした後 110 ～ 180 $^{\circ}$ C で乾燥することにより容易に製造することができる。

【 0 0 3 3 】 このようにして製造される本発明の低抵抗電池セバレータは、その密度が 0.45 g/cm^3 より大きいと、材料が多く必要となりコスト高となる。また、密度が 0.35 g/cm^3 未満であると孔径が大きくなりすぎ、耐酸性が不足する。従って、本発明の低抵抗電池セバレータの密度は 0.35 ～ 0.45 g/cm^3 とする。

【 0 0 3 4 】

【実施例】 以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【 0 0 3 5 】 なお、以下の実施例において用いた芯鞘複合繊維の物性等は次の通りである。また、ガラス繊維としては平均繊維径 0.8 μ m のものを用い、シリカ粉末としては比表面積 180 m^2/g のものを用いた。

【 0 0 3 6 】 比較例において用いた合成バルブは融点 1

20℃のポリエチレン製合成バルブであり、ポリエステル繊維は繊維径10～20μmの低温で熱融着しないものである。

【0037】

【表2】

No.		A	B
芯部	材質	ポリエステル	ポリエステル
	融点(℃)	200	200
鞘部	材質	変性ポリエステル	変性ポリエステル
	融点(℃)	70	110
繊維径(μm)		10～20	10～20
繊維長(mm)		5～7	5～7
芯/鞘比		50/50	70/30

【0038】また、得られたセバレータの特性等の測定方法は次の通りである。

【0039】① 目付

試料を20cm×25cmに切り出し、重量を測定する。その値を20倍して目付として表示する。単位はg/m²にて表す。

② 厚み

JIS2313による。20Kgf/cm²の加圧がかかるダイヤルゲージ又は同等の測定治具にて測定を行う。単位はmmで表す。

③ 密度

目付÷厚み÷1000で計算する。単位はg/cm³で表す。

④ 抗張力

JIS2313による。10mm×70mmの試験片を切り出し、つかみ間隔を約50mmで引っ張り試験器にかけ、引っ張りスピード200mm/分で引っ張り、破断時の強度を測定する(Kg)。この強度を試験片の幅

(10mm)と試料の厚みで割って抗張力を計算する。単位はKg/mm²で表す。

【0040】⑤ 電気抵抗

JIS2313による。約7cm角の試験片を規定枚数切り出し、比重1.2の希硫酸中に浸漬し、測定装置にセット後、電流を流して測定する。単位はΩ・dm²/枚で表す。

⑥ 耐酸化時間

7cm角の試験片を5cm角の電極間にセットし、5Kgの荷重をかけ、比重1.3の希硫酸を注入後電流を流し、電圧が1.2V以下になった時間をもって表す。単位は時間(Hr)で表す。なお、この耐酸化時間は、セバレータの寿命と考えて良く、これはそのまま電池自体の寿命でもある。即ち、耐酸化時間が長いほど、電池セバレータとして性能が高い。

【0041】実施例1、2、比較例1

表3に示す配合で原料を混合し、水中に離解、分散し、更にポリアクリルアミド系ポリマーをシリカ粉末に対して0.1重量%添加して湿式抄紙機で抄紙し、プレスした後130℃で乾燥してセバレータを得た。このセバレータの諸特性を測定し、結果を表3に示した。

【0042】比較例2

ガラス繊維、ポリエチレン合成バルブ、ポリエステル繊維、Tgが15℃のアクリル酸エステルエマルジョン及びシリカ粉末を表3に示す配合で混合し、水中に離解、分散した。この原料液に硫酸バンドをシリカ粉末に対して3重量%、高分子ポリマーを0.1重量%添加し、実施例1と同様にして抄紙、プレス、乾燥してセバレータを得、その諸特性の測定結果を表3に示した。

【0043】表3より、本発明の低抵抗電池セバレータは、電気抵抗が著しく低くしかも低密度で耐酸性に優れることがわかる。

【0044】

【表3】

7

8

例		実 施 例		比 較 例	
		1	2	1	2
材 料 配 合 … 重 量 %	ガラス繊維	10	10	5	5
	芯鞘複合繊維A	40			
	芯鞘複合繊維B		40		
	シリカ粉末	50	50	50	50
	合成バルブ			35	15
	ポリエステル繊維			10	10
	アクリル酸エステル エマルジョン(固形分)				20
評 価 項 目	H 付 (g/m ²)	118	120	133	135
	厚 み (mm)	0.30	0.31	0.31	0.30
	密 度 (g/cm ³)	0.39	0.40	0.43	0.45
	抗 張 力 (Kg/mm ²)	0.30	0.35	0.35	0.40
	電気抵抗 (Ω・dm ² /枚)	0.0003	0.0003	0.0006	0.0005
	耐酸化時間 (Hr)	>96	>96	80	90

【 0 0 4 5 】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の低抵抗電池セパレータによれば電気抵抗が低く、耐酸性に優れ、しかも低密度な蓄電池用セパレータが提供される。

【図面の簡単な説明】

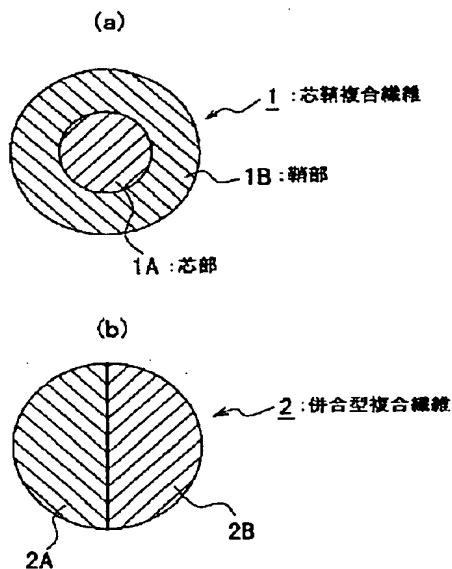
【図1】本発明で使用する複合繊維の実施の形態を示

す断面図である。

【符号の説明】

- 1 芯鞘複合繊維
 1A 芯部
 1B 鞘部
 2 併合型複合繊維

【図1】



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 2 9 7 2 9 3

(43) 公開日 平成 1 1 年 (1 9 9 9) 1 0 月 2 9 日

(51) Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H01M 2/16			H01M 2/16	P
D04H 1/42			D04H 1/42	X
1/54			1/54	C
H01M 10/24			H01M 10/24	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平 1 0 - 9 1 7 7 6

(22) 出願日 平成 1 0 年 (1 9 9 8) 4 月 3 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 3 1 6 0

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8 号

(72) 発明者 田中 俊雄

滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 高瀬 敏

滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 アルカリ電池用セバレータ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、アルカリ電池用セバレータに必要な特性である、高い電解液保持性、高強度、均一性が高い、一定以上のガス透過性を持つこと、および熱的に長期に安定である、総合的な高機能を持たせることにあり、特に電池の容量向上に寄与する薄型セバレータにおいて、上記機能を高いレベルで同時達成することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、易スルホン化繊維とポリオレフィン系繊維とが混合されてなる不織布からなるアルカリ電池用セバレータであって、前記不織布がスルホン化されてなり、且つ、前記易スルホン化繊維が連続繊維であることを特徴とするアルカリ電池用セバレータを提供するものである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 易スルホン化繊維とポリオレフィン系繊維とが混合されてなる不織布からなるアルカリ電池用セバレータであって、前記不織布がスルホン化されてなり、且つ、前記易スルホン化繊維が連続繊維であることを特徴とするアルカリ電池用セバレータ。

【請求項 2】 前記易スルホン化繊維の繊維径が、0.3 ~ 1.0 μm であることを特徴とする請求項 1 に記載のアルカリ電池用セバレータ。

【請求項 3】 前記易スルホン化繊維が、ポリスチレン系繊維、ポリビニルナフタレン系繊維、ポリエーテルスルホン系繊維又はポリカーボネイト系繊維の群から選ばれる 1 以上の繊維からなることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のアルカリ電池用セバレータ。

【請求項 4】 前記易スルホン化繊維が、シンジオタクチック系ポリスチレンからなることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のアルカリ電池用セバレータ。

【請求項 5】 前記ポリオレフィン系繊維の少なくとも 20 重量%が、繊維径が 8 μm 以上の熱融着性繊維であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 に記載のアルカリ電池用セバレータ。

【請求項 6】 前記繊維径が 8 μm 以上の熱融着繊維が、ポリプロピレンとポリエチレンの複合繊維であることを特徴とする請求項 5 に記載のアルカリ電池用セバレータ。

【請求項 7】 前記不織布中の易スルホン化繊維が、選択的にスルホン化されてなることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 に記載のアルカリ電池用セバレータ。

【請求項 8】 オレフィン系樹脂溶融物と易スルホン化樹脂溶融物を隣接するオリフィスから押し出しメルトブローすると同時に、該押し出し物にオレフィン系短繊維を吹き込み、均一に混合・一体化した不織布を、温度 10 ~ 40℃の 0.01 ~ 15%体積%の SO_3 ガスによりスルホン化処理することを特徴とするアルカリ電池用セバレータの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はアルカリ二次電池用セバレータに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来より、アルカリ電池の正極と負極の短絡を防止すると共に、電解液を保持して、充放電反応を円滑に進めるためにセバレータが使用されてきた。特に近年、電池のさらなる高容量化を目指してセバレータの薄型化が要求されてきた。薄型セバレータにおいては、電解液保持性をより強めることや、ピンホールの発生を避けるため目付むらが少ない不織布が求められており、加えて、従来品に劣らない強度と、高いガス透過性が必要とされている。

【0003】 電解液保液性等の上記の課題に対処したセ

バレータとして、電解液との親和性が高く、同時に熱的に安定なスルホン酸基を導入したセバレータが既に知られている。

【0004】 例えば、特開昭 58-175256 には、スルホン酸基を、ポリオレフィン系の組織体に導入したセバレータが開示されている。しかし、このセバレータは、濃硫酸で 100 ~ 120℃という高温で、25分 ~ 1時間の長時間処理して得られたものであるもので、繊維内部までスルホン化が進行したセバレータであり、繊維自体の強度低下を招き、また、繊維表面の脱離現象が生じるため繊維表面のスルホン酸基量が上がらないという問題を有していた。特に薄型セバレータの場合には、親水化処理での強度低下は重大な問題であった。

【0005】 上記の解決手段として、特開平 10-7829 には、ポリオレフィン系不織布を、フッ素ガスと亜硫酸ガスで処理したセバレータが開示されている。しかし、このセバレータは、本質的に化学的反応性が低いポリオレフィン素材に多量の親水性基を付与しているので、強度低下が著しく、また、廃ガス処理を含めたフッ素ガスの取り扱いが煩雑であり、工業的にも問題を有するものであった。

【0006】 別の解決手段として、特開平 4-174964 には、ポリオレフィン樹脂とポリスチレン樹脂を樹脂レベルで混合した後に繊維にし、低温で濃硫酸によりスルホン化したセバレータが開示されているが、このセバレータは、繊維がポリオレフィン単一成分ではなく、混合樹脂からなるため、紡糸後の繊維の強度が不十分となるばかりでなく、ポリスチレン樹脂の繊維表面への露出が十分でないためスルホン化の効率が低くなる傾向にあった。

【0007】 特開平 8-273654 には、分割繊維中にポリスチレンを混合して、スルホン化されたセバレータが開示されているが、ポリエチレンにポリスチレン樹脂を予め混合した状態で使用しているため、上記特開平 4-174964 と同様に、ポリスチレンが埋没し易く、スルホン化の効率が不十分であり、また、発煙硫酸でスルホン化処理されているため、上記特開昭 58-175256 と同様に、強度と高い電解液保持性を両立したセバレータではなかった。さらに、このセバレータは、湿式抄紙法を採用しているため、繊維長を 10mm 以下に切断した繊維を使用するため、本質的に不織布強度は不十分なものであった。

【0008】 また、特開平 5-182654 には、均質で繊維密度の高いメルトブロー法不織布と、乾式カード法による均質性は低い強度が高い不織布を、積層一体化したセバレータが開示されているが、メルトブロー極細繊維 100%で作成された不織布においては、通気度が低く副生する反応ガスを逃がすことが困難であり、強度も不十分であった。

【0009】 上記で説明した通り、電解液保液性が良好

で、不織布の均質性が高く、高強度・高ガス透過性のセバレータは得られていないのが現状である。

【 0 0 1 0 】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の現状に鑑みてなされたものであって、次の 4 点の特性を高いレベルで同時に達成し得るアルカリ電池用セバレータを提供することを目的とするものである。

1. 高い電解液保持性を確保し、電池の寿命向上を図る。
2. 高強度化により、電池組み立て時の作業性向上、つまり切断等での作業中断を避け得る。
3. セバレータの均一性を向上（目付むらを低減）し、ピンホールによる電池短絡による不良発生を避け得る。
4. 必要とされる一定以上のガス透過性を確保し、電池の安全性向上を図り、同時に正、負極の内部圧力のバランス崩れを防止し電池寿命の向上を図る。

【 0 0 1 1 】本発明者らは、上記のアルカリ電池用セバレータを得るため、ポリオレフィン系繊維とポリスチレンに代表される易スルホン化繊維との機能分担に着目し検討した結果、ポリオレフィン系繊維として、強度保持の機能を高めるための太い繊維を用い、易スルホン化繊維として、電解液保持性、均質性、ガス透過性を高めるための連続繊維を用いることにより、良好なセバレータが得られることを見出した。

【 0 0 1 2 】さらに、易スルホン化繊維として極細繊維を用い、また、オレフィン繊維として、上記の太い繊維とは別に、連続の極細繊維を加えることにより、より均質性やガス透過性が良好となることを見出した。

【 0 0 1 3 】さらに、上記不織布をスルホン化する際に、易スルホン化繊維の表面を選択的にスルホン化することにより、強度をさらに向上させ得ることを見出した。

【 0 0 1 4 】加えて、かようなセバレータは、メルトブロー法で隣接するオリフィスから交互にオレフィン系繊維と易スルホン化繊維を押し出し、同時に太いオレフィン系の短繊維を吹き込むことにより作製可能であることを見出した。

【 0 0 1 5 】本発明は、上記知見にさらに重ねて検討した結果、完成したものである。

【 0 0 1 6 】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、易スルホン化繊維とポリオレフィン系繊維とが混合されてなる不織布からなるアルカリ電池用セバレータであって、前記不織布がスルホン化されてなり、且つ、前記易スルホン化繊維が連続繊維であることを特徴とするアルカリ電池用セバレータを提供するものである。

【 0 0 1 7 】本発明のアルカリ電池用セバレータの好ましい実施態様は、前記易スルホン化繊維の繊維径が、 $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

【 0 0 1 8 】本発明のアルカリ電池用セバレータの好ま

しい実施態様は、前記易スルホン化繊維が、ポリスチレン系繊維、ポリビニルナフタレン系繊維、ポリエーテルスルホン系繊維又はポリカーボネイト系繊維の群から選ばれる 1 以上の繊維からなる。

【 0 0 1 9 】本発明のアルカリ電池用セバレータの好ましい実施態様は、前記易スルホン化繊維が、シンジオタクチック系ポリスチレンからなる。

【 0 0 2 0 】本発明のアルカリ電池用セバレータの好ましい実施態様は、前記ポリオレフィン系繊維の少なくとも 20 重量%が、繊維径が $8 \mu\text{m}$ 以上の熱融着性繊維である。

【 0 0 2 1 】本発明のアルカリ電池用セバレータの好ましい実施態様は、前記繊維径が $8 \mu\text{m}$ 以上の熱融着繊維が、ポリプロピレンとポリエチレンの複合繊維である。

【 0 0 2 2 】本発明のアルカリ電池用セバレータの好ましい実施態様は、前記不織布中の易スルホン化繊維が、選択的にスルホン化されてなる。

【 0 0 2 3 】また、本発明は、オレフィン系樹脂溶融物と易スルホン化樹脂溶融物を隣接するオリフィスから押し出しメルトブローすると同時に、該押し出し物にオレフィン系短繊維を吹き込み、均一に混合・一体化した不織布を、温度 $10 \sim 40^\circ\text{C}$ の $0.01 \sim 15\%$ 体積%の SO_3 ガスによりスルホン化処理するアルカリ電池用セバレータの製造方法を提供するものである。

【 0 0 2 4 】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる易スルホン化繊維は、ポリオレフィン系繊維よりスルホン化し易い材料を原料とした繊維であれば特に限定されるものではなく、例えば、ベンゼン環に代表される芳香環を分子内に有するポリマーをいう。さらに、具体的には、ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリエチルスチレン等のポリスチレンポリスチレン系ポリマー、ポリビニルナフタレン系ポリマー、ポリエーテルスルホン系ポリマー、ポリカーボネイト系ポリマーなどが挙げられる。中でも、ポリスチレンが最も好ましく、特にシンジオタクチック系ポリスチレンは耐熱性、強度の点で良好であるため特に好ましい。

【 0 0 2 5 】本発明に用いられる易スルホン化繊維の繊維径は、 $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、 $1 \sim 8 \mu\text{m}$ であればより好ましい。易スルホン化繊維は、スルホン化率を高めることが主目的であり、相対的な表面積が高い極細繊維であることが好ましいからである。また同時に、極細化する事は均一性を高め、ピンホール発生の可能性を低減する事につながる。繊維径が $10 \mu\text{m}$ を越える場合には、スルホン化薬剤との接触面積が少なくなり、高いスルホン化率の確保が困難となり、繊維径が $0.3 \mu\text{m}$ 未満の場合には、後述のポリオレフィン系繊維での改良を実施しても、セバレータの繊維間空隙が縮まり、アルカリ二次電池用セバレータにおいて必要なガス透過性の確保が困難となる。

【 0 0 2 6 】本発明に用いられる易スルホン化繊維は、連続繊維であることが必要である。易スルホン化繊維は、スルホン化率を高めることが主目的ではあるが、極端に強度が弱い場合には、後述のポリオレフィン系繊維での改良を実施しても、セバレータ強度を確保することが困難となる。易スルホン化繊維は、混織するポリオレフィン系繊維の融点以下では、融解しないため、易スルホン化極細繊維を加熱して融着により強度保持することは困難である。なお、上記の連続繊維とは、原料ポリマーを連続的に押し出し紡糸により得た繊維であり、繊維長さが少なくとも 2 0 c m 以上である繊維をいう。またさらに、上記で易スルホン化繊維は融着が困難と述べたが、紡糸ノズルより溶融紡糸された固化する前の繊維を交絡させることにより、交点で融着を行なうことが可能となる。

【 0 0 2 7 】本発明に用いられる易スルホン化繊維の製造方法は、メルトブロー法が好ましい。具体的には、溶融した、易スルホン化繊維の原料樹脂を、加圧ガスで押し出し、吸引により延伸を加えた後に、金属等のネット上で固化すると同時に不織布化する方法である。

【 0 0 2 8 】本発明に用いられるポリオレフィン系繊維は、ポリエチレン及びポリプロピレンが好ましい。耐アルカリ性が良好であるからである。

【 0 0 2 9 】本発明に用いられるポリオレフィン系繊維の少なくとも 2 0 重量 % が、繊維径が 8 μ m 以上の熱融着性繊維であることが好ましく、8 ~ 3 0 μ m であればより好ましい。易スルホン化繊維を極細繊維としたため、本ポリオレフィン系繊維を全量、極細繊維とした場合は、均一性を高めピンホール発生の可能性を極端に低いレベルに低減することは可能となるが、必要とされる一定以上のガス透過性を確保することが困難となる。

【 0 0 3 0 】また、上記のポリオレフィン系繊維は、少なくとも易スルホン化極細繊維の 1 . 2 倍以上の繊維径であれば好ましく、1 . 5 倍以上の繊維径であればより好ましい。ガス透過性を確保する上で必要であるためである。

【 0 0 3 1 】さらに上記のポリオレフィン系繊維は、P P / P E 複合繊維（芯／鞘型、又はサイドバイサイド型）であれば好ましい。不織布の強度向上を図るためである。P E 部分を融着させることで強度を向上することが可能となる。またさらに、超高分子量 P E 繊維も、そのきわめて高い強度を生かし有効に使用可能であり、部分的に融着させることで強度を向上させることが可能となる。

【 0 0 3 2 】またさらに、均一性を高める観点から、前述の易スルホン化極細繊維と、繊維径が太いポリオレフィン系繊維を均一に混合することは重要な点である。メルトブロー紡糸の際に、コフォームと呼ばれる方法により、予め紡糸しておいた上記太いポリオレフィン系繊維を吹き込み一体化する方法が、均一性を上げる点で最も

好ましい。この際の繊維の形態としては、繊維長 1 ~ 1 0 c m の短繊維であることが望ましく、さらに望ましくは繊維長 2 ~ 8 c m の短繊維である。繊維長が、1 c m より短い場合には補強効果が不十分となり望ましくなく、1 0 c m より長い場合には繊維を均一に吹き込むことが困難となるため望ましくない。また上記短繊維に捲縮を付けることも不織布の強度向上の点で好ましい。

【 0 0 3 3 】また、さらにポリオレフィン系繊維の中に、ポリオレフィン系極細繊維を混合することも有効である。特に、メルトブロー法で、易スルホン化極細繊維を紡糸する際に、2 種の熱可塑性樹脂が紡糸可能な複合ノズルを用い、ポリオレフィン系極細繊維を易スルホン化極細繊維と同時に紡糸した場合には、2 種の極細繊維に交絡、融着が効果的に起こり、強度保持の向上に役立つと共に、不織布の均一性向上に役立つ。しかしながら、前述の通り、透気度の低下を避けるため、全ポリオレフィン系繊維の 0 ~ 8 0 % の範囲でポリオレフィン系極細繊維を混合することが望ましく、特に望ましくは 0 ~ 6 0 % の範囲である。易スルホン化極細繊維量の割合が高い、若しくは繊維径が低い場合には、必要最低限の透気度になるように、ポリオレフィン系極細繊維の混合割合を低減し、場合によっては、ポリオレフィン系極細繊維を混合せず（混合率 0 % ）とすることが必要となる。最低限必要な透気度は、9 c c / c m ² ・ s 以上の値である。

【 0 0 3 4 】ポリオレフィン系繊維と易スルホン化繊維の混合比率（重量比率）は、1 : 4 ~ 4 : 1 の範囲にあることが望ましく、さらに望ましくは 1 : 3 ~ 3 : 1 の範囲である。どちらかの繊維割合が極端に少ないと、本発明の特徴である、機能分担のバランスを取ることが困難となるため望ましくない。

【 0 0 3 5 】以上に示してきた特徴を持つ不織布を、従来のポリオレフィン系を主成分とした不織布をスルホン化する場合よりマイルドな条件で、スルホン化処理を実施することにより、本発明のセバレータ製造が可能となる。

【 0 0 3 6 】マイルドなスルホン化条件とは、例えば、硫酸によるスルホン化処理であれば 9 0 ℃ 以下の処理が望ましく、さらに望ましくは 7 0 ℃ 以下の低温で処理することである。このような、低温処理においても、本発明で使用する易スルホン化極細繊維は、スルホン化された表面の脱離が無く、極めて高いスルホン酸基量を容易に達成することが可能であり、さらに、このような、マイルドなスルホン化条件においてはポリオレフィン系繊維のスルホン化は軽微であるため、ポリオレフィン系繊維の強度の低下や、スルホン化された部分の脱離等の、従来品が抱える問題は生じない。

【 0 0 3 7 】またさらに、S O ₃ ガスによるスルホン化処理も有効である。処理温度は、1 0 ~ 4 0 ℃ の範囲が望ましく、さらに望ましくは 1 5 ~ 3 0 ℃ の範囲であ

10

20

30

40

50

る。SO₂ガスは、γ型無水硫酸を空素希釈して使用する方法が最も簡便であるが、γ型無水硫酸は凝固点が16℃であるため、10℃より低い温度では空素ガス等での希釈を実施しても、濃度が安定な状態でガス化することが困難であり望ましくない。また、40℃以上の場合には、反応性が高まりすぎ、ポリオレフィン系繊維の強度低下が大きくなるため望ましくない。また、全ガス中に占めるSO₂ガスの濃度も重要な制御項目であり、SO₂ガス濃度は0.01~15体積%の範囲にあることが望ましく、さらに望ましくは0.05~10体積%の範囲である。濃度が10体積%を上回った場合には、ポリオレフィン系繊維の強度低下が大きくなるため望ましくない。濃度が0.01体積%を下回った場合は、易スルホン化繊維の反応性が極めて高いため、反応時間を長くすればセバレータの製造は可能であるが、製造コストの面から望ましくない。

【0038】上記マイルドなスルホン化条件の判定法としては、本発明のセバレータで使用する物と同等の繊維径を持つ、ポリオレフィン系繊維100%で作成されたセバレータを用い、その強度がスルホン化前を基準として、スルホン化後に75%以上の強度保持をする条件で実施することが望ましく、さらに望ましくは85%以上である。上記値は、ポリオレフィン強度保持率(%)と定義し、後述の実施例においてさらに詳細に説明する。このような条件においては、易スルホン化極細繊維は十分にスルホン化されるが、ポリオレフィン系繊維のスルホン化は微量であり十分な強度保持が可能となる。逆に、ポリオレフィン強度保持率が、75%未満に相当する強いスルホン化条件でセバレータの作成を実施した場合には、ポリオレフィン系繊維のスルホン化が進み過ぎ、強度を主に保持する当初の目的が達成できないため望ましくない。

【0039】また、従来のポリオレフィン系スルホン酸基含有セバレータの製造において100℃以上に加熱した発煙硫酸が使用されてきたが、本発明においては反応性が高過ぎるため使用は困難である。しかしながら特に10~40℃の低温に温度管理し、同時に数秒以内での処理後に、速やかに洗浄工程を導入し反応を停止等の特殊な管理を実施すれば使用可能である。

【0040】不織布全体でのスルホン化度は、セバレータの保液性の目安となる。このためスルホン化度の指標である表面層の硫黄含有率は、0.5~20元素%の範囲になるように処理時間等を制御することが望ましく、さらに望ましくは2~15元素%の範囲である。繊維表面層の硫黄含有率が0.5元素%より低い場合には、電解液の保持性が十分でなく望ましくない。硫黄含有率が20元素%より高い場合には、反応時間が長過ぎ、過剰なスルホン化が進んでいると推定され、表面層の剥離や極端な強度低下が起こるため望ましくない。

【0041】本発明は、厚み70~140μmの薄型セ

バレータに最も有効に使用可能である。厚み70μm以下のセバレータでは、保液性が不足するため望ましくない。また本発明は、高い電解液保持性、高強度、均一性が良い、一定以上のガス透過性を保有し、しかも耐熱性の高いスルホン酸基を保有する総合的に優れたセバレータであることから、高度な信頼性が要求される「医療用途、非常電源、電気自動車」等の用途での電池においては、厚みが140~220μmの範囲のセバレータにおいても有効に使用可能である。

10 【0042】

【実施例】以下に本発明の実施例を用いて具体的に説明する。なお実施例中に示した物性は以下の方法で測定した。

【0043】イ. 硫黄含有量

ESCAあるいはXPCと略称されているX線光電子分光法により測定を実施した。具体的には、測定は島津製作所ESCA750型、解析はESCAPAC760型を用いた。カーボンを含む含有元素を測定し、含まれる硫黄の元素%で表示した。

20 【0044】ロ. 透気度

JIS L 1096に記載の通気性A法に準じた、フラジール型試験機での測定値を本発明における透気度とした。

【0045】ハ. セバレータの厚み

セバレータの厚みは、300kPaの荷重下で測定した。具体的には、測定力10N、測定面が6mmφである、マイクロメーター(Mitutoyo M1102-25型)を用いて測定した。

【0046】ニ. セバレータの強度

30 セバレータの強度は、幅5cm、長さ15cmのサンプルを用いて、JIS L 1068(織物の引張り試験方法)に準じ、つかみ間隔を10cm、引張り速度を30cm/分として、縦(MD)方向における引張り強度をテンシロンRTM-100型試験機を用いて測定した。

【0047】実施例1

40 ポリプロピレンとシンジオタクチックポリスチレンを隣接するオリフィスから交互に295℃の温度で押し出した。単孔吐出量は、ポリプロピレン=0.3g/min、シンジオタクチックポリスチレン=0.5g/minとした。さらに0.8kg/cm²で300℃の空気流で牽引細化させ、同時にポリプロピレン/ポリエチレンの複合繊維(チッソ株式会社、ES繊維、繊維径16μm、長さ50mm)を吹き込み、3種の繊維が均一混合された不織布を作成した。100℃にて熱プレスを実施し、厚み120μmとした。不織布作成装置の概略図を図1に示した。上記サンプルを幅10cm×長さ60cmのサイズに切り出し、SO₂ガスを10体積%含む空素ガスにより、室温(25℃)で、30秒処理することにより実施した。処理後は、多量の空素ガスにより反応槽を置換しスルホン化反応を停止した。使用した

SO₂ ガスは、日本曹達株式会社製の日曹サルファンを、空素ガスにて氮化することで使用した。使用した処理装置を図 2 に示した。

【0048】作成したセバレータを用い、容量 2500 mAh の Ni / 水素二次電池を作成し、0.4C にて充放電を繰り返し、放電容量維持率を測定した。放電容量は、水素吸蔵合金の活性化のための 1 ~ 2 回の予備的充放電を終えた後の、初期サイクルでの放電容量を 100 % とし、充放電サイクルを繰り返した時の放電容量の維持率を測定した。電解液には、水酸化カリウム水溶液を用いた。放電容量維持率が 50 % まで低下した時のサイクル数を、電池の寿命として評価した。

【0049】セバレータの作成条件、物性、及び放電容量維持率による寿命評価の結果を表 1 にまとめた。

【0050】さらに、スルホン化条件の強さの確認のため、上記実施例 1 において、シンジオタクチックポリスチレンを使用せずに、ポリオレフィン系繊維のみで、同等の繊維径を持つ不織布を作成し、その引っ張り強度を測定した (T0)。さらに、実施例 1 と同様のスルホン化条件でスルホン化処理を実施した後、その引っ張り強度を測定した (T1)。ここで、 $(T1 / T0) * 100$ (%) で求められる値を、ポリオレフィン強度保持率 (%) と定義し、スルホン化条件の強度測定の尺度とした。結果、実施例 1 におけるポリオレフィン強度保持率は、95 % と高い値であり、ポリオレフィン系繊維のスルホン化率が小さく、ポリスチレン系極細繊維が選択的にスルホン化されていることが確認された。以下、各々の実施例において、対応したポリオレフィン系繊維を用いた不織布にて、それぞれの実施例でのポリオレフィン強度保持率を測定している。

【0051】実施例 2 ~ 3

使用する繊維の混合比率、繊維径及び SO₂ ガスによるスルホン化時間を、変更した以外は、実施例 1 と同様の

方法の方法で、セバレータ作成、評価を実施した。セバレータの作成条件、物性、及び放電容量維持率による寿命評価の結果を表 1 にまとめた。

【0052】実施例 4 ~ 5

スルホン化処理を、硫酸で処理した以外は、実施例 1 ~ 2 と同様の法で、セバレータ作成、評価を実施した。セバレータの作成条件、物性、及び放電容量維持率による寿命評価の結果を表 1 にまとめた。

【0053】比較例 1

10 易スルホン化繊維を含まないポリオレフィン 100 % の不織布を、SO₂ を 15 重量 % 含有する発煙硫酸により 110℃ で処理し、実施例 1 と同様の測定を実施した。表面層硫黄含有量、強度の両面で不十分な値であった。結果を表 2 にまとめた。

【0054】比較例 2

20 易スルホン化繊維を含まないポリオレフィン 100 % の不織布を、実施例 1 と同様のマイルドなスルホン化条件で処理を行なった。結果は、表面層のみスルホン化されたが、表面層硫黄含有量が低い値であり保液性が十分でなく、セバレータとしての機能が不十分であった。結果を表 2 にまとめた。

【0055】比較例 3

30 ポリプロピレンとシンジオタクチックポリスチレンを用い、実施例 1 と同様のメルトブロー法で紡糸したが、複合繊維の吹き込みはせずに、不織布の作成を実施した後、120℃での熱プレスにより厚み 120 μm の不織布を得た、この不織布を実施例 1 と同様のスルホン化条件でスルホン化処理を行いセバレータを作成し、評価を実施したが、透気度が低いため充放電サイクル中に内部圧力のバランスがくずれ、寿命の極端な低下が発生した。結果を表 2 にまとめた。

【0056】

【表 1】

11

12

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
表面層硫黄含有量 (元素%)	6.0	3.8	10.9	4.2	3.5
不織布組成 (含有率 重量%) [繊維径 μm]	s P s (50) [7] P P (30) [5] P P E (20) [16]	s P s (35) [7] P P (30) [5] P P E (35) [16]	s P s (65) [2] P P (15) [5] P P E (20) [12]	s P s (50) [7] P P (30) [5] P P E (20) [16]	s P s (30) [10] P P (30) [8] P P E (20) [12]
スルホン化条件 (温度) (時間)	SO ₃ 法 25℃ 30秒	SO ₃ 法 25℃ 25秒	SO ₃ 法 25℃ 40秒	硫酸 60℃ 25分	硫酸 60℃ 15分
引っ張り強度 (kgf/5cm幅)	10.0	10.8	11.9	9.4	8.0
目付 (g/m ²)	49	52	65	63	48
透気度 (cc/cm ² ・s)	15.9	20.8	10.0	16.8	16.2
厚み (μm)	120	130	105	120	105
サイクル寿命 (サイクル)	580	645	690	505	485
ポリオレフィン強度保持率(%)	95	95	92	88	89

s P s = シンジオタクティクポリスチレン

P P = ポリプロピレン

P P E = ポリプロピレン/ポリエチレン (芯/精繊維)

【 0 0 5 7 】

【 表 2 】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
表面層硫黄含有量 (元素%)	2.2	0.97	1.9
不織布組成 (含有率 重量%) [繊維径 μm]	P P (50) [5] P P E (50) [10]	P P (50) [5] P P E (50) [10]	PP+sPs (85) [11] P P E (15) [16]
スルホン化条件 (温度) (時間)	発煙硫酸 110℃ 25分	SO ₃ 法 25℃ 30秒	SO ₃ 法 25℃ 30秒
引っ張り強度 (kgf/5cm幅)	6.9	13.9	6.8
目付 (g/m ²)	45	52	48
透気度 (cc/cm ² ・s)	16.8	15.3	29.8
厚み (μm)	120	130	130
サイクル寿命 (サイクル)	295	25	250
ポリオレフィン強度保持率(%)	70	96	97

s P s = シンジオタクティクポリスチレン

P P = ポリプロピレン

P P E = ポリプロピレン/ポリエチレン (芯/精繊維)

【 0 0 5 8 】

【発明の効果】 以上のように本発明は、アルカリ電池用セパレータに必要な次の4点の特性を高いレベルで同時に達成するものであり、本セパレータを採用した電池に対して以下の優れた特性をもたらす。1：高い電解液保持性を確保し、電池の寿命を向上させる。2：高強度化

により、電池組み立て時の作業性向上、つまり切断等での作業中断なくす。3：セパレータの均一性を向上（目付むらを低減）し、ピンホールによる電池短絡による不良発生を無くす。4：必要とされる一定以上のガス透過性を確保し、電池の安全性を向上させると同時に電池のサイクル寿命を向上させる。また以上4点の他に、熱的

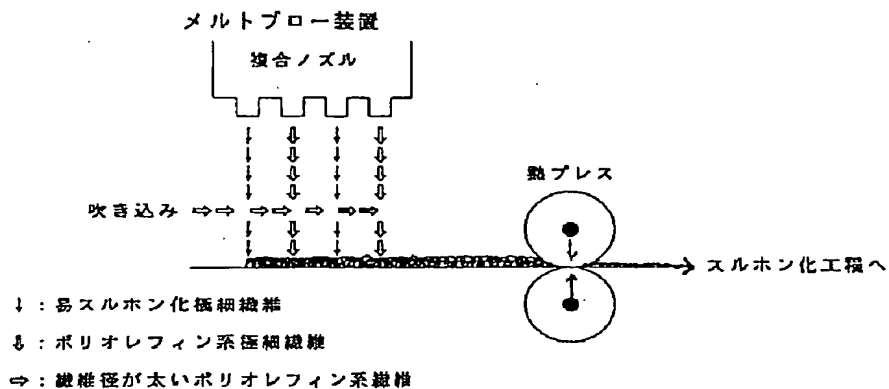
【図面の簡単な説明】

【図 1】 不織布作成装置の概略図である。

【図2】 SO₂ ガスによるスルホン化処理装置の概略図である。

【 例 1 】

不織布作成装置



【 例 2 】

スルホン化処理装置

